

**Copolymères greffés de diester d'acide maléique/éthylène de haute densité.**

Société dite : W. R. GRACE &amp; CO. résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 31 janvier 1966, à 16<sup>h</sup> 22<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 5 décembre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 2 du 13 janvier 1967.)

La présente invention a pour objet des copolymères greffés de diester d'acide maléique/éthylène de haute densité ainsi que les compositions contenant ces copolymères et des matières particulières inertes.

Le polyéthylène haute densité est un polymère relativement peu coûteux et très utile qui est très largement utilisé. Les procédés pour la production de tels polyéthylènes haute densité sont décrits par exemple dans les brevets des États-Unis d'Amérique n° 2.825.721 du 4 mars 1958 et n° 2.949.447 du 16 août 1960. Toutefois le polyéthylène haute densité présente certains désavantages inhérents qui le rendent peu approprié pour certaines applications. Par exemple, l'homopolymère haute densité est très fragile et pratiquement inextensible. De même, l'homopolymère haute densité et les copolymères haute densité sont sensibles aux fissurations sous tension et manquent de résistance aux chocs. Bien entendu, un copolymère greffé d'éthylène haute densité et peu coûteux qui ne présente pas les inconvénients mentionnés ci-dessus connaîtrait un succès incontestable.

Il est également bien connu que divers anti-oxydants, stabilisants, charges, modifiants, pigments et analogues peuvent être ajoutés aux compositions de polyéthylène. Il est également connu que le polyéthylène haute densité peut être rendu ininflammable par addition d'un hydrocarbure chloré ayant une haute teneur en chlore, tel qu'une paraffine chlorée, et d'une matière minérale retardatrice de l'inflammation telle que l'oxyde d'antimoine. Ces compositions sont décrites dans les brevets des États-Unis d'Amérique n° 2.480.298 du 30 août 1949, n° 2.590.211 du 25 mars 1952, n° 2.669.521 du 16 février 1954, n° 2.962.464 du 29 novembre 1960 et n° 3.006.787 du 31 octobre 1961. Bien que les compositions contenant ces matières aient reçu un usage étendu, elles tendent à présenter une résistance à la traction inférieure et un allongement inférieur même avec une « charge » faible à modérée. Ceci limite la quantité d'additifs qui peut être employée si l'on veut

maintenir à un niveau élevé les propriétés physiques de la composition. Il est évident que si l'on pouvait fournir une composition de polyéthylène peu coûteuse qui présenterait de bonnes propriétés physiques même à un « taux de charge » élevé, la composition serait particulièrement désirable dans certaines applications.

La présente invention a pour objet un copolymère greffé d'éthylène susceptible d'être fortement chargé sans devenir fragile, ledit copolymère comprenant (A) une chaîne principale de polymère d'éthylène ayant une densité d'au moins 0,940 et contenant au moins 90 % en poids d'éthylène dans la chaîne polymère, sur laquelle sont greffés (B) des chaînes latérales dérivées d'un diester d'acide maléique, ce diester d'acide maléique étant présent dans le copolymère greffé en quantité de 0,5 à 12 % en poids.

L'invention concerne également des compositions de polymères comprenant un mélange d'un tel copolymère avec 0,5 à 125 parties, et de préférence de 5 à 100 parties pour 100 parties en poids du polymère d'une matière particulière inerte solide.

L'invention a également pour objet un procédé pour la production du copolymère greffé suivant lequel une composition comprenant (A) de 70 à 99 % en poids de polymère d'éthylène, (B) de 0,5 à 30 % en poids du diester d'acide maléique, et (C) au moins 0,02 % en poids, basé sur le poids de la composition, d'un hydroperoxyde ayant une demi-vie d'au moins une minute à 145 °C, est chauffée à une température supérieure au point de fusion du polymère d'éthylène, et la composition fondue est brassée en vue du mélangeage.

L'invention a également pour objet un procédé pour la production d'une composition de polymère/solide inerte particulière qui consiste à mélanger (1) la matière solide inerte particulière avec (2) le copolymère greffé.

L'expression « un polymère d'éthylène ayant une densité d'au moins 0,940 et contenant au moins 90 % en poids d'éthylène dans la chaîne

polymère désigne les polyéthylènes conventionnels tels que décrits par exemple dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.949.447 et n° 2.825.721 précités. Le polymère peut être donc l'homopolymère ou un copolymère obtenu par réaction de l'éthylène avec un comonomère tel que propylène, butène - 1, butène - 2, 3 - méthylbutène - 1, pentène - 1, hexène - 1, 1,3 - butadiène, et analogues, ainsi que les mélanges de ces comonomères. D'autres comonomères également appropriés sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique précités.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le polymère d'éthylène a une densité de 0,942 à 0,965 et peut être un homopolymère d'éthylène ou un copolymère contenant au moins 98 % en poids d'éthylène et jusqu'à 2 % en poids d'un comonomère  $\alpha$  - oléfinique. Dans le mode de réalisation préféré, chaque reste alcool du diester d'acide maléique comprend un radical hydrocarbure ou hydrocarbure substitué contenant de 1 à 18 atomes de carbone et de préférence de 4 à 18 atomes de carbone. Bien que la quantité de diester d'acide maléique présent dans le copolymère greffé puisse varier légèrement, il est préférable qu'elle soit de l'ordre de 3 à 10 % en poids.

Le terme « copolymère greffé » veut dire que la matière monomère (diester d'acide maléique) réagit avec les groupes insaturés résiduels dans le polymère d'éthylène pour former des branches qui s'étendent à partir des chaînes de polymère au lieu de réticuler les chaînes et former ainsi un « gel » insoluble.

Parmi les divers diesters maléates utilisables dans la présente invention on peut citer les suivants : maléate de diéthyle, maléate de dibutyle, maléate diisobutyle, maléate de dicyclohexyle, maléate de dioctadécyle, et maléate de p - chlorophényle méthyle (qui sont préférés) et maléate de diméthyle, maléate de dipropyle, maléate de dipentyle, maléate de dicyclopentyle, maléate de dihexyle, maléate de dioctyle, maléate de didodécyle, maléate de dibenzyle, maléate de di(2 - phényléthyle), maléate de di(2 - éthylhexyle), maléate de di(tétrahydrofurfuryle), maléate de méthyle éthyle, maléate d'éthyle butyle, maléate de propyle cyclohexyle et maléate de phényle éthyle.

Le copolymère greffé peut être obtenu par exemple sous la forme de granules ou pastilles, de poudres et analogues, ou bien directement sous la forme d'articles façonnés formés à partir du polymère fondu par exemple feuilles, films, tubes, articles moulés et analogues.

Tous les hydroperoxydes connus qui ont une demi-vie d'au moins une minute à 145 °C peuvent être employés. Ces hydroperoxydes ont la formule générale  $R-O-OH$ , dans laquelle R est un radical organique. Les hydroperoxydes appropriés incluent les suivants : hydroperoxyde de

t - butyle, hydroperoxyde de p - menthane, hydroperoxyde de pinane et hydroperoxyde de cumène.

Dans la préparation du copolymère greffé, le polymère d'éthylène, l'ester maléique et le catalyseur peuvent simplement être chauffés ensemble à une température supérieure au point de fusion du polymère d'éthylène. La température élevée provoque une décomposition rapide de l'hydroperoxyde avec formation du copolymère greffé. Bien entendu, le degré de mélangeage de la composition fondue requis est moindre lorsque le mélange est plus homogène avant le chauffage. Toutefois, en vue d'obtenir une conversion désirable, une certaine forme de mélangeage est désirable même lorsqu'un mélange uniforme de tous les constituants de la composition est formé avant le chauffage. En général, la composition doit être chauffée à une température supérieure à 130 °C environ et de préférence à une température comprise dans l'intervalle de 270 à 320 °C environ. Les températures sensiblement supérieures à 325 °C environ doivent être évitées d'une façon générale, en vue d'éviter une décomposition appréciable des réactifs ou des produits mais ces températures peuvent être employées lorsque la présence de ces produits de décomposition dans le produit final peut être tolérée. Le temps de réaction requis est très court, habituellement de l'ordre de quelques secondes à une vingtaine de minutes environ, bien qu'un chauffage prolongé puisse être employé si on le désire.

Une méthode commode pour réaliser la réaction consiste à mélanger préalablement les ingrédients et à extruder ensuite la composition à travers une extrudeuse chauffée. D'autres moyens de mélangeage, tels qu'un mélangeur Banbury ou un broyeur à cylindres peuvent également être employés. En vue d'éviter un accroissement indu du poids moléculaire avec la possibilité de réticulation aux températures élevées, il est désirable de conduire la réaction en récipient clos. Une extrudeuse conventionnelle peut donner ce résultat sans l'emploi d'appareillage auxiliaire et est ainsi particulièrement désirable.

Selon un mode de réalisation préféré la composition de copolymère greffé et de matière particulière inerte est formée par chauffage du copolymère greffé à une température supérieure au point de ramollissement, suivi de l'incorporation par mélangeage de la matière solide inerte particulière bien que l'on puisse simplement mélanger les particules de copolymère greffé avec la matière solide inerte particulière. Lorsque la composition est formée par l'emploi de la chaleur, elle est de préférence récupérée sous la forme de pastilles particulièrement appropriées pour le moulage ultérieur.

Le terme « matière solide inerte particulière » désigne une matière finement divisée qui est

rigide et ne réagit pas avec le copolymère greffé fondu lorsque l'on fond le polymère. De telles matières incluent les matières modifiantes organiques ou minérales bien connues telles que pigments, délustrants, charges, diluants conducteurs, anti-oxydants, stabilisants, modifiants et analogues. Les matières particulièrement préférées qui conviennent incluent l'oxyde d'antimoine seul ou en mélange avec de la cire de paraffine chlorée, le fluoroborate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , le tétramine fluoroborate de zinc ou l'hexamine fluoroborate de nickel, le bioxyde de titane et le noir de carbone. D'autres matières qui peuvent être utilisées incluent le graphite, le carbonate de calcium, la sciure de bois, l'amiante, l'oxyde de fer, le factice brun, la gilsonite, l'argile, la silice, la mica, les paillettes de verre, la fibre de verre, la poudre d'argent, les zéolites, le sulfure de cadmium, le jaune de chrome, l'oxyde de zinc, et les pigments bleus de fer, et analogues. En général, la matière particulière doit être suffisamment fine pour passer au travers d'un tamis de 1,7 mm d'ouverture de maille, et de préférence de 0,8 mm, mais dans le cas où l'on désire obtenir des effets spéciaux de surface, la matière peut avoir une grosseur de 4,7 mm ou même plus.

En général, le chauffage doit être fait à une température supérieure à 115 °C environ et de préférence à une température comprise entre 150 °C et 300 °C environ. Les températures sensiblement supérieures à 325 °C doivent en général être évitées pour empêcher une décomposition appréciable du polymère. Toutefois lorsque les produits de décomposition peuvent être tolérés dans la composition, on peut employer des températures supérieures comme dans la préparation du polymère.

L'invention est en outre illustrée par les exemples qui suivent.

Dans ces exemples, l'indice de fusion est exprimé en dg/minute et est déterminé par le test standard ASTM-D-1238-59T à moins d'indication contraire. Pour les polymères ayant un indice de fusion de 0,0 conformément à ce test, une méthode modifiée dénommée  $\text{MI}_{21}$  est parfois employée et utilise un poids de 21 600 g au lieu d'un poids de 2 160 g comme dans le test mentionné ci-dessus. Toutes les autres conditions du test standard demeurent les mêmes dans le procédé modifié. Ce test donne simplement une meilleure indication de l'indice de fusion des matières lorsque cet indice mesuré par le test standard est de 0,0.

La densité est donnée en g/cm<sup>3</sup> à 23 °C, et mesurée dans une colonne à gradient de densité telle que décrite dans « Journal of Polymer Science », Vol. 21, page 144, 1956.

Le pourcentage d'allongement, la résistance à la traction à la limite d'élasticité en kg/cm<sup>2</sup> et la résistance à la traction à la rupture en

kg/cm<sup>2</sup> sont mesurés par le test standard ASTM-D-638-60T. La rigidité à la flexion exprimée en kg/cm<sup>2</sup> à 2,79 mm est mesurée par le test standard ASTM-D-747-58-T.

La température de fragilité aux chocs sur éprouvette entaillée en °C est déterminée par le test standard ASTM-D-746 sauf que différentes barres d'échantillons (0,635 cm de largeur  $\times$  3,8 cm de longueur  $\times$  0,19 cm d'épaisseur) sont découpées dans des feuilles pressées à 204 °C. Les feuilles sont refroidies à la presse à 14 °C par minute. Les échantillons sont placés dans l'appareil Scott de façon que la largeur soit parallèle à la barre de choc. Une entaille de 0,038 cm de profondeur est découpée transversalement à l'épaisseur à l'aide d'un rasoir.

Le temps de fissuration sous tension environnante mesuré en heures est obtenu en employant l'Igepal CO-630 (Antarox A400) et l'alkyl-aryl polyéthylène glycol produit par la General Dyestuff Corp., conformément à la méthode proposée pour tester la fissuration sous tension environnante des plastiques d'éthylène type 1 (ASTM D00-59T) décrit dans Report of Committee D-20 on Plastics, pages 17-22, réimpression en 1959 à la 62<sup>e</sup> Réunion Annuelle de ASTM, juin 21-26, 1959.

La résistance aux chocs est déterminée par deux méthodes. Dans le test 1, dix échantillons de bouteilles (740 cm<sup>3</sup> de capacité) sont moulés par soufflage à partir du polymère greffé et du polymère témoin. On fait tomber les bouteilles à partir de diverses hauteurs sur une surface dure (de béton) et l'on note les défauts. Dans le test 2, on fait tomber une boule de 1,8 kg à partir de diverses hauteurs sur une cuvette à laver formée à partir du copolymère greffé et du polymère témoin. A la détérioration, l'énergie du choc en kg-m est calculée à partir de la hauteur et du poids de la boule testée.

Les polymères d'éthylène « haute densité » sont préparés conformément au procédé décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.949.447 et n° 2.825.721 précités. Lorsqu'on emploie le procédé décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.949.447 précité, une pression d'environ 31,5 kg/cm<sup>2</sup> est utilisée à une température de 96-99 °C, un temps de réaction d'environ 2 heures et de l'oxyde de chrome déposé sur support de silice-alumine comme catalyseur. Lorsqu'on emploie le procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.825.721 précité, une pression d'environ 31,5 kg/cm<sup>2</sup> est utilisée avec un temps de réaction de 2 heures environ et de l'oxyde de chrome sur support de silice-alumine comme catalyseur. La température de polymérisation utilisée dans ce procédé est indiquée dans les exemples.

Le point de fusion du polymère est déterminé par le procédé conventionnel employant un microscope polarisant. La quantité de diester

maléate réellement incorporé dans le polymère est déterminée sur une base de pourcentage en poids par analyse à l'infrarouge (spectromètre Perkin-Elmer, Modèle 21).

Les extrudeuses employées sont du type tubulaire à vis d'alimentation. Bien que trois types différents d'extrudeuses soient employés dans les exemples, la chambre de chauffage de chaque extrudeuse contient plusieurs zones qui sont maintenues à différentes températures à l'aide d'un élément de chauffage électrique entourant chaque zone. Le profilé de températures est donné à partir de la zone 1 (extrémité d'alimentation de la machine) jusqu'à la zone immédiatement voisine de la filière d'extrusion.

La cire de paraffine chlorée est une cire paraffinique qui a été chlorée de façon à contenir environ 70 % de chlore chimiquement combiné. La cire chlorée est vendue dans le commerce sous l'appellation de « Chlorowax 70 » et est en particulier décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.006.787 précité.

#### Exemple 1. — Procédé A.

On prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant environ 1,59 % de butène - 1 conformément au brevet des E.U.A. n° 2.949.447 précité, comme décrit précédemment, pour donner un copolymère ayant une densité de 0,943, un indice de fusion de 0,0 et un  $MI_{21}$  de 1,6.

385 kg de copolymère d'éthylène sont mélangés dans un mélangeur à ruban avec une solution de 68 kg de maléate de dibutyle et 0,91 kg d'hydroperoxyde de t - butyle. Le mélange homogène est alimenté dans une extrudeuse « Hartig » de 6,37 cm ayant un rapport longueur : diamètre de 20 : 1 et équipée de dispositifs électriques de contrôle de température recouvrant les trois zones de chauffage. L'extrémité d'alimentation est refroidie par de l'eau courante et la vitesse de rotation de la vis est de 30 t/min. Le profilé de températures est le suivant : zone 1 : 174 °C, zone 2 : 354 °C, zone 3 : 202 °C et température de la filière : 149 °C. La filière produit trois fils à une vitesse d'extrusion d'environ 19,5 kg/h à une pression de 17,5 à 35 kg/cm<sup>2</sup>. Les fils sont coupés en pastilles ayant une grosseur de 0,254 cm à 0,635 cm environ.

Le copolymère greffé éthylène/butène - 1/maléate de dibutyle résultant a une densité de 0,948, un point de fusion de 116-117 °C, un indice de fusion de 1 et se copolymérise à un degré tel qu'il contienne 5 % en poids de maléate de dibutyle. Le test de solubilité dans du xylène bouillant montre qu'aucun « gel » (c'est-à-dire matière réticulée) ne se forme dans le produit.

Environ 24 g de pastilles résultantes sont moulées par compression en plaques de 0,051 × 20,3 × 20,3 cm par pression en moule (préchauffé à une température de 149-154 °C) pendant 4 minutes à une pression de 907 kg. La

pression est ensuite portée à 13 605 kg. Le moule est « tassé » par réduction de la pression à 4 535 kg et accroissement de cette pression de nouveau à 13 605 kg. Le « tassement » est effectué à trois reprises et le moule est ensuite chauffé pendant 5 minutes à 13 605 kg de pression. Il est ensuite refroidi par ruissellement d'eau à travers la presse (presse Pasadena Hydraulic Co.) jusqu'à ce que la température ambiante soit atteinte.

#### Procédé B.

Echantillon témoin : Comme témoin pour le procédé précédent, on prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant 1,59 % de butène - 1 conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.825.721 précité, comme décrit précédemment, à environ 133 °C, pour obtenir un copolymère d'éthylène/butène - 1 ayant une densité de 0,950, un point de fusion de 127-128 °C et un indice de fusion de 1, ces valeurs correspondant sensiblement à la densité et à l'indice de fusion du copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de dibutyle résultant du procédé précédent.

Les pastilles de copolymère sont moulées par compression en plaques conformément à la méthode décrite dans le procédé A.

Les propriétés des deux polymères résultants sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

	A	Témoin B
Maléate de dibutyle, %	5,0	0,0
Densité	0,948	0,950
Indice de fusion	1,0	1,0
Allongement, %	1,100	70
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, kg/cm <sup>2</sup>	181	274
Résistance à la traction à la rupture, kg/cm <sup>2</sup>	222	(*)
Température de fragilité au choc sur éprouvette entaillée, °C	— 53	— 35
Rigidité à la flexion, kg/cm <sup>2</sup> à 2,79 mm	3 340	5 760

(\*) Rupture à la limite d'élasticité.

Comme montré par les tests de température de fragilité au choc sur éprouvette entaillée, d'allongement en % et de résistance à la traction à la limite d'élasticité, le copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de dibutyle a une température de fragilité inférieure et se laisse étirer à un degré notablement supérieur comparativement au copolymère témoin. Comme montré par le test de rigidité à la flexion, le nouveau copolymère greffé est beaucoup plus flexible et résistant au choc que le copolymère témoin.

Pour confirmer la résistance améliorée au choc du copolymère greffé, les polymères A et B sont moulés par soufflage en bouteilles d'une capacité de 740 cm<sup>3</sup>. Les bouteilles soufflées à partir du polymère A sont transparentes tandis que celles soufflées à partir du polymère B sont troubles. Les bouteilles résultantes sont soumises au test 1 de résistance au choc précédemment décrit. Les résultats du test sont donnés dans le tableau II.

Les polymères A et B sont également testés, comme décrit précédemment pour déterminer leur résistance à la fissuration sous tension environnante. Les résultats du test sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

Résistance au choc (test 1), m	3,7 pas de rupture	3,7 50 % de rupture
Fissuration sous tension environnante, h	200	40

Comme montré par les tests, les copolymères greffés selon la présente invention ont une résistance au choc sensiblement améliorée et de plus sont beaucoup plus résistants à la fissuration sous tension environnante.

#### Procédé C.

Echantillon témoin : En vue de démontrer que le maléate de dibutyle se fixe sur les doubles liaisons du polymère d'éthylène pour former un vrai copolymère greffé, et non pas une matière réticulée, on prépare un homopolymère d'éthylène haute densité conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.825.721 précité, comme décrit précédemment, en employant une température d'environ 128 °C pour former un homopolymère ayant une densité de 0,960 et un indice de fusion de 0,2.

L'homopolymère d'éthylène haute densité est ensuite hydrogéné pendant 20 heures en employant un catalyseur au nickel Raney, à une pression d'hydrogène de 10,5 kg/cm<sup>2</sup> effectifs et une température de 149 °C. Le catalyseur est séparé du polymère de la manière conventionnelle. L'analyse à l'infrarouge du produit montre une hydrogénation pratiquement complète de toutes les doubles liaisons dans le polymère.

L'homopolymère d'éthylène hydrogéné résultant est ensuite traité par du maléate de dibutyle conformément au procédé A ci-dessus. L'analyse à l'infrarouge du produit montre moins de 0,1 % de maléate de dibutyle dans le polymère (probablement dû au monomère maléate de dibutyle non séparé). Ce test démontre clairement que le diester maléate réagit avec les doubles

liaisons du polyéthylène pour former un copolymère greffé vrai et non pas une matière réticulée.

*Exemple 2.* — On prépare un homopolymère d'éthylène haute densité conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.949.447 précité, comme décrit ci-dessus, pour obtenir un homopolymère ayant une densité de 0,950, un indice de fusion de 0,0 et un MI<sub>21</sub> de 0,39.

466 g de l'homopolymère d'éthylène sont mélangés dans un mélangeur à ruban avec une solution de 114 g de maléate de dibutyle et 7,05 g d'hydroperoxyde de t - butyle. Le mélange homogène est alimenté dans une extrudeuse « Sterling » de 2,54 cm ayant un rapport longueur : diamètre de 25 : 1 et équipée de dispositifs de contrôle électriques de la température recouvrant trois zones de chauffage. L'extrémité d'alimentation est refroidie à l'eau courante. Le profilé des températures est le suivant : zone 1 : 191 °C, zone 2 : 321 °C, zone 3 : 202 °C, et température de la filière : 182 °C. La filière produit un seul fil à une vitesse d'extrusion d'environ 1,4 kg/h, en employant une pression d'environ 105 kg/cm<sup>2</sup>. Le filet est découpé en pastilles ayant une grosseur d'environ 0,158 à 0,635 cm.

Le copolymère greffé d'éthylène/maléate de dibutyle résultant a une densité de 0,948, un point de fusion de 116-117 °C, un indice de fusion de 0,03 et se copolymérise au point qu'il contient 7,7 % en poids de maléate de dibutyle.

Les pastilles de copolymère sont moulées par compression en plaques conformément à la méthode décrite dans le procédé A de l'exemple 1. Les plaques résultantes ont une résistance à la traction à la limite d'élasticité de 158 kg/cm<sup>2</sup>, un allongement de 1 010 %, une résistance à la traction à la rupture de 184 kg/cm<sup>2</sup> et une température de fragilité au choc sur éprouvette entaillée de — 50 °C. Le copolymère greffé, lorsqu'il est soumis au test de fissuration sous tension environnante, dure environ 1 400 heures.

*Exemple 3.* — On prépare un homopolymère d'éthylène haute densité conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.825.721 précité, comme décrit ci-dessus, en employant une température de 128 °C environ, pour obtenir un homopolymère ayant une densité de 0,960 et un indice de fusion de 0,2.

800 g d'homopolymère d'éthylène sont mélangés dans un mélangeur à ruban avec une solution de 190 g de maléate de diéthyle et 10 g d'hydroperoxyde de t - butyle. Le mélange homogène est alimenté dans une extrudeuse « Sterling » de 2,54 cm ayant un rapport longueur : diamètre de 24 : 1 et équipée de dispositifs électriques de contrôle de température recouvrant trois zones de chauffage. L'extrémité d'alimentation est refroidie à l'eau courante. Le profilé de températures des trois zones est le suivant :

zone 1 : 143 °C, zone 2 : 210 °C, zone 3 : 204 °C et température de la filière 182 °C. Une pression d'environ 155 kg/cm<sup>2</sup> est employée dans l'extrudeuse. La filière produit un seul fil qui est découpé en pastilles ayant une grosseur d'environ 0,158 à 0,635 cm.

Le copolymère greffé d'éthylène/maléate de diéthyle résultant a une densité de 0,955, un point de fusion de 116-117 °C, un indice de fusion de 0,05 et se copolymérise au point qu'il contienne 3,7 % de maléate de diéthyle.

Les pastilles de copolymère greffé sont moulées par compression en plaques conformément à la méthode décrite dans le procédé A de l'exemple 1. Les propriétés du copolymère greffé d'éthylène/maléate de diéthyle résultant sont comparées à celles de l'homopolymère d'éthylène initial dans le tableau qui suit.

TABLEAU III

	Copolymère greffé	Témoin
Maléate de diéthyle, % .....	3,7	0
Densité .....	0,955	0,960
Indice de fusion .....	0,05	0,2
Allongement, % .....	538	70
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, kg/cm <sup>2</sup> ....	153	267
Résistance à la traction à la rupture, kg/cm <sup>2</sup> .....	209	(*)
Température de fragilité au choc sur éprouvette entaillée, °C ..	— 25	+ 5
Fissuration sous tension environnante, h .....	Plus de 16 130	120

(\*) Rupture à la limite d'élasticité.

Le tableau précédent montre clairement les propriétés améliorées des copolymères greffés selon la présente invention comparativement à celles du polymère d'éthylène initial.

**Exemple 4.** — On prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant environ 1,6 % de butène - 1 conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.825.721 précité, comme décrit précédemment, en employant une température de 151 °C environ pour obtenir un copolymère ayant une densité de 0,950 et un indice de fusion de 9.

841,1 g de copolymère d'éthylène sont mélangés dans un mélangeur à ruban avec une solution de 150 g de maléate de dibutyle et 8,9 g d'hydroperoxyde de t - butyle. Le mélange homogène est alimenté dans une extrudeuse « Sterling » de 2,54 cm ayant un rapport longueur : diamètre de 24 : 1 et équipée de moyens électriques de contrôle de température recouvrant trois zones de chauffage. L'extrémité d'alimentation est refroidie à l'eau courante. Le profilé des températures des trois zones est le suivant : zone 1 : 177 °C, zone 2 : 307 °C,

zone 3 : 174 °C, et température de la filière : 149 °C. La filière produit un seul fil à une vitesse d'extrusion d'environ 1,5 kg/h, à une pression d'environ 54,2 kg/cm<sup>2</sup>.

Le copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de dibutyle résultant a une densité d'environ 0,950, un indice de fusion de 35,3 et se copolymérise au point qu'il contienne 7,8 % en poids de maléate de dibutyle.

Les pastilles de copolymère sont moulées par compression en plaques conformément à la méthode décrite dans le procédé A de l'exemple 1. Les plaques résultantes ont une résistance à la traction à la limite d'élasticité de 134 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement de 65 %.

**Exemple 5.** — Procédé A.

On prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant environ 1,59 % de butène - 1 conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.949.447 précité, comme décrit précédemment, pour donner un copolymère ayant une densité de 0,943, un indice de fusion de 0,0 et un MI<sub>21</sub> de 1,6.

35,4 kg de copolymère d'éthylène sont mélangés dans un mélangeur avec une solution de 9,1 kg de maléate de diéthyle et 0,64 kg d'hydroperoxyde de t - butyle. Le mélange homogène est alimenté dans une extrudeuse « Killion » de 2,54 cm ayant un rapport longueur : diamètre de 24 : 1 et équipée de moyens électriques de contrôle de température recouvrant six zones de chauffage. L'extrémité d'alimentation est refroidie à l'eau courante et la vitesse de la vis est de 23 t/min. Le profilé de températures est le suivant : zone 1 : 188 °C, zone 2 : 321 °C, zone 3 : 271 °C, zone 4 : 254 °C, zone 5 : 238 °C, zone 6 : 232 °C, et température de la filière : 152 °C. La pression dans l'extrudeuse est de 35 kg/cm<sup>2</sup> environ. Le produit extrudé est découpé en pastilles ayant une grosseur de 0,158 à 0,635 cm.

Le copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de diéthyle résultant a une densité de 0,958, un point de fusion de 116-117 °C, un indice de fusion de 7,5 et se copolymérise au point qu'il contienne 7,3 % en poids de maléate de diéthyle.

Les pastilles de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de diéthyle sont moulées par compression en plaques conformément à la méthode décrite dans le procédé A de l'exemple 1.

Les propriétés du copolymère greffé et des plaques sont indiquées dans le tableau IV.

**Procédé B.**

**Echantillon témoin :** Comme échantillon témoin, on prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant environ 1,6 % de butène - 1 conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.825.721 précité, comme décrit précédemment, en employant une tempé-

rature de 151 °C environ pour obtenir un polymère d'éthylène ayant une densité de 0,950, un point de fusion de 127-128 °C et un indice de fusion relativement élevé de 9 qui correspond grossièrement à l'indice de fusion de 7,5 du copolymère greffé obtenu dans le procédé A.

Les pastilles du copolymère sont moulées par compression en plaques conformément à la méthode décrite dans le procédé A de l'exemple 1. Les propriétés du polymère et des plaques résultantes sont indiquées dans le tableau IV.

TABLEAU IV

	A	Témoin B
Maléate de diéthyle, %	7,3	0,0
Densité	0,958	0,950
Indice de fusion	7,5	9,0
Allongement, %	360	50
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, kg/cm <sup>2</sup>	148	274
Résistance à la traction à la rupture, kg/cm <sup>2</sup>	169	(*)
Température de fragilité au choc sur éprouvette entaillée, °C	- 2,5	+ 10
Fissuration sous tension environnante, h	2,6	(**)
Résistance au choc (test 2), kg/m	Plus de 4,8	(**)

(\*) Rupture à la limite d'élasticité.  
(\*\*) Rupture par flexion.

**Exemple 6.** — On prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant environ 1,59 % de butène - 1 conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.949.447 précité, comme décrit précédemment, pour donner un copolymère ayant une densité de 0,943, un indice de fusion de 0,0 et un MI<sub>21</sub> de 1,6.

848 g de copolymère d'éthylène sont mélangés dans un broyeur à boulets avec 150 g de maléate de dicyclohexyle et 2 g d'hydroperoxyde de t - butyle. Le mélange homogène est alimenté dans une extrudeuse « Sterling » de 2,54 cm ayant un rapport longueur : diamètre de 24 : 1, et équipée de moyens électriques de contrôle de température, recouvrant trois zones de chauffage. L'extrémité d'alimentation est refroidie à l'eau courante et la vitesse de la vis est de 30 t/minute. Le profilé de température est le suivant : zone 1 : 202 °C, zone 2 : 311 °C, zone 3 : 202 °C et température de la filière : 178 °C. La filière produit un fil qui est découpé en pastilles de manière conventionnelle. Les dimensions des pastilles sont de 0,254 à 0,635 cm environ et la vitesse d'extrusion est de 1,4 kg/heure, en employant une pression de 183 à 211 kg/cm<sup>2</sup>.

Le copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de dicyclohexyle résultant a une den-

sité de 0,944, un indice de fusion de 0,45 et se copolymérise au point qu'il contienne 3,2 % en poids de maléate de dicyclohexyle.

Les pastilles du produit sont recristallisées dans du xylène à 4 reprises. Le polymère résultant est moulé en plaques conformément au procédé A de l'exemple 1. La résistance à la traction à la limite d'élasticité du produit est de 219 kg/cm<sup>2</sup> et l'allongement est de 83 %.

**Exemple 7.** — On prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant environ 1,59 % de butène - 1 conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.949.447 précité, comme décrit précédemment, pour obtenir un copolymère ayant une densité de 0,943, un indice de fusion de 0,0 et un MI<sub>21</sub> de 1,6.

278,45 g de copolymère d'éthylène sont mélangés dans un broyeur à boulets avec 220,5 g de maléate de dioctadécyle et 1,05 g d'hydroperoxyde de t - butyle. Le mélange homogène est extrudé dans une extrudeuse « Sterling » de 2,54 cm et découpé en pastilles comme décrit à l'exemple 6. Les pastilles résultantes sont moulées en plaques conformément au procédé A de l'exemple 1.

Les propriétés des plaques de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de dioctadécyle sont données ci-après.

% maléate de dioctadécyle	9,15
Densité	0,946
Indice de fusion	0,46
Allongement, %	486
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, kg/cm <sup>2</sup>	239
Résistance à la traction à la rupture, kg/cm <sup>2</sup>	204

**Exemple 8.** — On prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant environ 1,59 % de butène - 1 conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.949.447 précité, comme décrit précédemment, pour obtenir un polymère d'éthylène ayant une densité de 0,943, un indice de fusion de 0,0 et un MI<sub>21</sub> de 1,6.

Environ 848 g de copolymère d'éthylène sont mélangés dans un broyeur à boulets avec 150 g de maléate de diisobutyle et 2 g d'hydroperoxyde de t - butyle. Le mélange homogène résultant est alimenté dans une extrudeuse « Sterling » de 2,54 cm ayant un rapport longueur : diamètre de 24 : 1 et équipée de dispositifs électriques de contrôle de température recouvrant trois zones de chauffage. L'extrémité d'alimentation est refroidie à l'eau courante et la vitesse de la vis est de 30 t/minute. La température dans la zone 1 est de 204 °C, dans la zone 2 de 310 °C, dans la zone 3 de 204 °C et la température de la filière est de 171 °C. La filière produit un fil qui est découpé en pastilles de manière conventionnelle. Les dimensions des pastilles sont de 0,254 à 0,635 cm et la vitesse d'ex-

trusion est de 1,4 kg/h, en employant une pression de 183 à 211 kg/cm<sup>2</sup>.

Le copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/ maléate de diisobutyle résultant a une densité de 0,947, un indice de fusion de 0,7 et se copolymérise au point qu'il contienne environ 5 % en poids de maléate de diisobutyle.

Les pastilles du produit sont recristallisées dans du xylène à quatre reprises. Le polymère résultant est moulé en plaques conformément au procédé A de l'exemple 1.

Les plaques, lorsqu'elles sont testées, présentent un allongement de 47,5 %, une résistance à la traction à la limite d'élasticité de 213 kg/cm<sup>2</sup> et une résistance à la traction à la rupture de 155 kg/cm<sup>2</sup>.

**Exemple 9.** — Lorsqu'on répète le procédé de l'exemple 6 en employant du maléate de p - chlorophényle méthyle, à la place du maléate de dicyclohexyle, on obtient un copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de p - chlorophényle méthyle ayant des propriétés similaires au produit de l'exemple 6.

**Exemple 10.** — On prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant environ 1,59 % de butène - 1 conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.949.447 précité, comme décrit précédemment, pour obtenir un copolymère ayant une densité de 0,943, un indice de fusion de 0,0 et un MI<sub>21</sub> de 1,6.

18,6 kg de copolymère d'éthylène sont mélangés dans un mélangeur à ruban avec une solution de 3,6 kg de maléate de diéthyle et 0,4 kg d'hydroperoxyde de t - butyle. Le mélange homogène est alimenté dans une extrudeuse « Sterling » de 2,54 cm ayant un rapport longueur : diamètre de 24 : 1 et équipée de dispositifs électriques de contrôle de température recouvrant trois zones de chauffage. L'extrémité d'alimentation est refroidie à l'eau courante et la vitesse de rotation de la vis est de 40 t/min. Le profilé de températures est le suivant : zone 1 : 152 °C, zone 2 : 316 °C, zone 3 : 203 °C et température de la filière 191 °C. La pression dans l'extrudeuse est de 190 kg/cm<sup>2</sup> environ. Le produit extrudé est découpé en pastilles de 0,158 à 0,635 cm environ.

Le copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/ maléate de diéthyle résultant a une densité de 0,950, un point de fusion de 116-117 °C environ, un indice de fusion de 3 et se copolymérise jusqu'à ce qu'il contienne 4,2 % en poids de maléate de diéthyle.

**Préparation des mélanges de copolymère greffé/bioxyde de titane.** — Environ 200 g de pastilles de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de diéthyle sont mélangés dans un mélangeur conventionnel de laboratoire avec 20 g de bioxyde de titane en poudre du commerce pour former un mélange homogène. Le mélange est ensuite introduit dans un broyeur

conventionnel à deux cylindres de 30,5 cm × 15,3 cm, chauffé à 154 °C. Le broyeur donne une feuille plastique homogène qui est découpée à la main en morceaux de 1,27 cm × 5,1 cm environ.

Environ 24 g des morceaux résultants sont moulés par compression en plaques de 0,051 cm × 20,3 × 20,3 cm par pression dans un moule (préchauffé à une température de 149 °C environ) pendant 4 minutes à une pression de 907 kg. La pression est ensuite portée à 13 605 kg. Le moule est « tassé » par réduction de la pression à 4 535 kg puis accroissement de cette pression de nouveau à 13 605 kg. Le « tassement » est répété trois fois et le moule est ensuite chauffé pendant 5 minutes à 13 605 kg de pression. Il est ensuite refroidi par ruissellement d'eau à travers la presse ( presse Pasadena Hydraulic Co.) jusqu'à ce qu'elle revienne à la température ambiante.

Les propriétés des plaques obtenues à partir du mélange sont données dans le tableau V.

**Echantillon témoin :** Comme échantillon témoin, on prépare un copolymère d'éthylène haute densité contenant la même quantité de butène - 1 de façon à avoir la même densité et à peu près le même indice de fusion que le copolymère greffé de l'exemple 10. Le copolymère d'éthylène haute densité contenant environ 1,59 % de butène - 1 est préparé conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.825.721 précité, comme décrit précédemment, à une température d'environ 138 °C pour former un copolymère ayant une densité de 0,950 et un indice de fusion de 3,5.

On prépare un mélange contenant 10 parties de bioxyde de titane pour 100 parties du polymère précédent, on forme des pastilles, puis des plaques comme décrit à l'exemple 10.

Les propriétés des plaques sont données dans le tableau V.

TABLEAU V

	Exemple 10	Témoin
Densité .....	0,950	0,950
Indice de fusion .....	3,0	3,5
Additif .....	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Parties d'additif/100 parties de polymère .....	10	10
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, kg/cm <sup>2</sup> .....	222	191
Allongement, % .....	90	20

Comme montré dans ce tableau, les plaques préparées à partir des mélanges de copolymère greffé sont plus fortes et peuvent être étirées à un degré supérieur comparativement aux plaques obtenues à partir des mélanges similaires préparés à partir d'un copolymère d'éthylène



ayant la même densité et à peu près le même indice de fusion.

*Exemple 11.* — Mélanges de copolymère greffé/bioxyde de titane.

On répète le procédé de l'exemple 10 en employant 15 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de diéthyle, et 15 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de copolymère témoin.

Les propriétés des plaques sont indiquées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

	Exemple 11	Témoin
Densité .....	0,950	0,950
Indice de fusion .....	3,0	3,5
Additif .....	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Parties d'additif/100 parties de polymère .....	15	15
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, $\text{kg/cm}^2$ ....	214	193
Allongement, % .....	400	20

Comme montré dans ce tableau, les plaques préparées à partir des mélanges de copolymère greffé sont plus solides et peuvent être étirées à un degré supérieur de 20 fois comparativement aux plaques obtenues à partir d'un mélange similaire préparées à partir d'un copolymère d'éthylène ayant la même densité et à peu près le même indice de fusion.

*Exemple 12.* — Mélanges de copolymère greffé/bioxyde de titane.

On répète le procédé de l'exemple 10 en employant 25 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de diéthyle, et 25 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de copolymère témoin.

Les propriétés des plaques sont données dans le tableau VII.

TABLEAU VII

	Exemple 12	Témoin
Densité .....	0,950	0,950
Indice de fusion .....	3,0	3,5
Additif .....	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Parties d'additif/100 parties de polymère .....	25	25
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, $\text{kg/cm}^2$ ....	227	115
Allongement, % .....	120	15

Comme montré dans ce tableau, les plaques préparées à partir des mélanges de copolymère greffé sont deux fois plus solides que les plaques obtenues à partir des mélanges similaires préparés à partir d'un copolymère d'éthylène ayant

la même densité et à peu près le même indice de fusion. De plus, les plaques obtenues à partir du mélange de copolymère greffé ont un étirage équivalent à huit fois celui des plaques obtenues à partir d'un mélange similaire contenant le copolymère témoin.

*Exemple 13.* — Mélanges de copolymère greffé/bioxyde de titane.

On répète le procédé de l'exemple 10 en employant 50 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de diéthyle, et 50 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de copolymère témoin.

Les propriétés des plaques sont données dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

	Exemple 13	Témoin
Densité .....	0,950	0,950
Indice de fusion .....	3,0	3,5
Additif .....	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Parties d'additif/100 parties de polymère .....	50	50
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, $\text{kg/cm}^2$ ....	237	74,2
Allongement, % .....	72	10

Comme montré dans ce tableau, les plaques préparées à partir des mélanges de copolymère greffé sont trois fois plus solides et peuvent être étirées à une valeur équivalente à sept fois celle des plaques obtenues à partir des mélanges similaires préparées à partir d'un copolymère d'éthylène ayant la même densité et à peu près le même indice de fusion.

*Exemple 14.* — Mélanges de copolymère greffé/bioxyde de titane.

On répète le procédé de l'exemple 10 en employant 75 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de diéthyle, et 75 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de copolymère témoin.

Les propriétés des plaques sont données dans le tableau IX.

TABLEAU IX

	Exemple 14	Témoin
Densité .....	0,950	0,950
Indice de fusion .....	3,0	3,5
Additif .....	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Parties d'additif/100 parties de polymère .....	75	75
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, $\text{kg/cm}^2$ ....	247	51,1
Allongement, % .....	42	5

Comme montré dans ce tableau, les plaques obtenues à partir des mélanges de copolymère

greffé sont quatre fois plus solides et peuvent être étirées à plus de huit fois, comparative-ment aux plaques obtenues à partir d'un mélange similaire préparé à partir d'un copolymère d'éthylène ayant la même densité et à peu près le même indice de fusion.

*Exemple 15.* — Mélanges de copolymère greffé/bioxyde de titane.

On répète le procédé de l'exemple 10, en employant 100 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de polymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de diéthyle, et 100 parties de  $\text{TiO}_2$  pour 100 parties de copolymère témoin.

Les propriétés des plaques sont données dans le tableau X.

TABLEAU X

	Exemple 15	Témoin
Densité .....	0,950	0,950
Indice de fusion .....	3,0	3,5
Additif .....	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
Parties d'additif/100 parties de polymère .....	100	100
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, $\text{kg/cm}^2$ ....	243	34,3
Allongement, % .....	40	5

Comme montré dans ce tableau, les mélanges de copolymère greffé sont environ sept fois plus solides et peuvent être étirés à plus de huit fois comparativement aux plaques préparées à partir des mélanges similaires préparés à partir d'un copolymère d'éthylène ayant la même densité et à peu près le même indice de fusion.

*Exemple 16.* — On prépare un copolymère d'éthylène/butène - 1/maléate de dibutyle comme décrit à l'exemple 1 et on forme des pastilles à partir du copolymère obtenu.

Préparation des mélanges de copolymère greffé/noir de carbone. — Environ 32,2 kg de ces pastilles sont mélangés dans un mélangeur conventionnel de laboratoire avec 13,2 kg d'un noir de carbone semi-conducteur en poudre du commerce pour former un mélange homogène. Le mélange est ensuite placé dans un mélangeur Banbury, chauffé à environ 204 °C et mélangé pendant 5 minutes pour donner une masse homogène. Le mélange est granulé à une grosseur d'environ 0,317 à 0,635 cm.

Environ 24 g de pastilles résultantes sont moulés par compression en plaques de 0,051 cm  $\times$  20,3 cm  $\times$  20,3 cm par pression dans un moule (préchauffé à une température d'environ 149-154 °C) pendant 4 minutes à 907 kg de pression. La pression est ensuite portée à 13 650 kg. Le moule est « tassé » par réduction de la pression à 4 535 kg et accroissement de cette pression de nouveau à 13 605 kg. Le « tassement » est répété trois fois et le moule est ensuite chauffé

pendant 5 minutes à une pression de 13 605 kg. Le moule est ensuite refroidi par ruissellement d'eau à travers la presse (presse Pasadena Hydraulic Co.) jusqu'à ce que la température ambiante soit atteinte.

Les propriétés des plaques obtenues à partir du mélange sont données dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Densité .....	1,08
Indice de fusion .....	0,0
MI <sub>21</sub> .....	17,5
Additif .....	Noir de carbone
Parties d'additif/100 parties de polymère .....	41
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, $\text{kg/cm}^2$ .....	239
Allongement, % .....	560
Rigidité Gurley (mg/0,51 mm) .....	6 050
Volume - Résistivité ( $\times 10^4$ ) (ohm-cm) (ASTM-D-257-58) .....	4,4

*Exemple 17.* — Préparation des mélanges de copolymère greffé/oxyde d'antimoine et de cire de paraffine chlorée.

Environ 900 g de pastilles de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de dibutyle préparé comme décrit à l'exemple 1 sont mélangés dans un mélangeur conventionnel de laboratoire avec 441 g d'oxyde d'antimoine en poudre et 237 g de cire de paraffine chlorée précédemment décrit. Le mélange est ensuite placé dans un mélangeur Banbury et mélangé pendant 5 minutes à une température de 216 °C. On obtient une masse homogène qui est ensuite introduite dans un broyeur conventionnel à deux cylindres de 30,5 cm  $\times$  15,3 cm chauffé à une température d'environ 149 °C. Le mélangeur donne une feuille plastique homogène qui est découpée à la main en morceaux ayant une grosseur d'environ 1,27 cm  $\times$  5,1 cm. Le mélange résultant a un indice de fusion de 1,3, une densité de 1,34 et contient environ 49 parties d'oxyde d'antimoine et 26 parties de cire de paraffine chlorée pour 100 parties de copolymère greffé.

Environ 24 g de morceaux résultant sont moulés par compression en plaques conformément au procédé de l'exemple 16. Les plaques ont à peu près les dimensions du moule et montrent très peu de retrait et lorsqu'elles sont soumises au test ASTM D-635-56T elles se révèlent non formatrices de gouttes, et retardatrices de l'inflammation conformément à ce test. La résistance à la traction à la limite d'élasticité de ces plaques est de 205  $\text{kg/cm}^2$ , la résistance à la traction à la rupture est de 127  $\text{kg/cm}^2$ , et le pourcentage d'allongement est de 130.

Procédé A.

Echantillon témoin : Comme échantillon témoin de l'exemple 17, on mélange le copolymère

d'éthylène haute densité initial de l'exemple 1 contenant environ 1,59 % de butène - 1 et ayant une densité de 0,943, un indice de fusion de 0,0 et un  $MI_{21}$  de 1,6, avec de l'oxyde d'antimoine en poudre et de la cire de paraffine chlorée conformément au procédé de l'exemple 17. On a trouvé que les matières dans les proportions indiquées à l'exemple 17 sont incompatibles, donnant des plaques extrêmement fragiles. En utilisant des pourcentages inférieurs d'oxyde d'antimoine et de cire de paraffine chlorée, on a trouvé que le copolymère d'éthylène haute densité ne retient seulement que 8 parties d'oxyde d'antimoine et 8 parties de cire de paraffine chlorée pour 100 parties de polymère d'éthylène lorsqu'on désire obtenir un produit totalement compatible.

*Exemples 18 à 21.* — On répète le procédé de l'exemple 17 en employant les parties suivantes d'additif pour 100 parties de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de dibutyle :

Exemple 18 - 40 parties d'oxyde d'antimoine et 60 parties de cire de paraffine chlorée;

Exemple 19 - 70 parties d'oxyde d'antimoine et 30 parties de cire de paraffine chlorée;

Exemple 20 - 50 parties d'oxyde d'antimoine et 50 parties de cire de paraffine chlorée;

Exemple 21 - 50 parties d'oxyde d'antimoine et 42,7 parties de cire de paraffine chlorée.

Les compositions sont totalement compatibles avec les additifs et lorsqu'elles sont soumises au test ASTM-D-635-56T se révèlent retardatrices de l'inflammation et non formatrices de gouttes.

*Exemple 22.* — Préparation des mélanges de copolymère greffé/oxyde d'antimoine - fluoborate d'ammonium.

Environ 45,4 kg de pastilles de copolymère greffé d'éthylène/butène - 1/maléate de dibutyle préparées comme à l'exemple 1 sont mélangées dans un mélangeur conventionnel de laboratoire avec 8,2 kg de fluoborate d'ammonium, 4,1 kg d'oxyde d'antimoine, et 0,05 kg de thiodipropionate de distéaryle. Le mélange est ensuite placé dans un mélangeur Banbury, chauffé à une température d'environ 163 °C, et mélangé pendant une période d'environ 5 minutes pour donner une masse homogène. Le mélange est granulé à une grosseur d'environ 0,317 cm à 0,635 cm.

Environ 24 g de pastilles résultantes sont moulées par compression en plaques de 0,051 cm  $\times$  20,3 cm  $\times$  20,3 cm par pression en moule (pré-chauffé à une température d'environ 149-154 °C) pendant 4 minutes à une pression de 907 kg. La pression est ensuite portée à 13 605 kg. Le moule est « tassé » par réduction de la pression à 4 535 kg et accroissement de cette pression de nouveau à 13 605 kg. Le « tassement » est effectué à trois reprises et le moule est ensuite chauffé pendant 5 minutes à 13 605 kg de pression. Il est ensuite refroidi par enlèvement de la

plaque et refroidissement rapide immédiat à l'eau courante.

Les propriétés des plaques obtenues à partir du mélange sont données dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Densité .....	1,06
Indice de fusion .....	0,6 $\pm$ 0,2
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, kg/cm <sup>2</sup> .....	Plus de 141
Allongement, % .....	100

La composition répond aux conditions requises de résistance à l'inflammation par le test ASTM-D-635-63.

*Exemple 23.* — On répète le procédé de l'exemple 22 sauf que 5,4 kg d'oxyde d'antimoine et 24,5 kg de fluoborate d'ammonium sont mélangés avec le copolymère greffé au lieu des quantités données dans l'exemple 22.

Les propriétés des plaques obtenues à partir du mélange sont données dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Densité .....	1,08
Indice de fusion .....	0,9
Résistance à la traction à la limite d'élasticité, kg/cm <sup>2</sup> .....	155
Allongement, % .....	290

*Exemples 24 et 25.* — On répète le procédé de l'exemple 23 en employant du tétramine fluoborate de zinc et de l'hexamine fluoborate de nickel au lieu de fluoborate d'ammonium. On obtient sensiblement les mêmes résultats.

Il est évident que des mélanges de matières particulières peuvent être employés et que les grosseurs des particules employées peuvent varier selon l'effet de surface désiré, l'aspect, le degré de conductivité, etc. De même comme montré par les exemples, d'autres matières telles que la cire de paraffine chlorée, les fluoborates, peuvent être ajoutées aux compositions selon la présente invention pour donner un effet spécifique tel que la résistance à l'inflammation. Des matières supplémentaires telles que les pentaérythritol thiobis (phénols) et analogues peuvent être ajoutées aux mélanges en tant que stabilisants pour la cire chlorée pour la production des compositions résistant à l'inflammation.

Les compositions formées conformément à la présente invention peuvent être employées dans la fabrication des articles utilitaires tels que bouteilles, jouets, feuilles et films de la même manière que pour le copolymère et l'homopolymère d'éthylène haute densité original. Par exemple les compositions selon la présente invention peuvent être moulées par soufflage, moulées par injection, moulées par compression, ou extru-

dées en films, bouteilles, tuyaux, filaments, feuilles, matières d'emballage et analogues.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objets :

I. Un copolymère greffé d'éthylène susceptible d'être fortement chargé sans devenir fragile, ledit copolymère étant caractérisé par les points suivants pris isolément ou en combinaisons diverses :

1° Il comprend (A) des chaînes principales d'un polymère d'éthylène ayant une densité d'au moins 0,940 et contenant au moins 90 % en poids d'éthylène dans la chaîne polymère, auxquelles sont greffées (B) des chaînes latérales dérivées d'un diester d'acide maléique, ce diester d'acide maléique étant présent dans le copolymère greffé en quantité de 0,5 à 12 % en poids;

2° Le polymère d'éthylène a une densité de 0,942 à 0,965 et le diester d'acide maléique est présent en quantité de 3 à 10 % en poids;

3° Le polymère d'éthylène (A) est un homopolymère;

4° Le polymère d'éthylène (A) comprend au moins 98 % en poids d'éthylène et jusqu'à 2 % en poids d'un comonomère  $\alpha$  - oléfine;

5° Chaque résidu alcool du diester d'acide maléique comprend un radical hydrocarbure ou hydrocarbure substitué contenant 1 à 18 atomes de carbone;

6° Chaque résidu alcool du diester d'acide maléique est un radical hydrocarbure contenant 4 à 18 atomes de carbone;

7° Le diester d'acide maléique est choisi dans le groupe suivant : maléate de diéthyle, maléate de dibutyle, maléate de dioctadécyle, maléate de

dicyclohexyle, maléate de diisobutyle, maléate de p - chlorophényle méthyle.

II. Un procédé pour la production d'un copolymère greffé selon I, suivant lequel une composition comprenant (A) 70 à 99 %, et de préférence 80 à 90 % en poids de polymère d'éthylène, (B) 0,5 à 30 % et de préférence 10 à 20 % en poids de diester d'acide maléique, et (C) au moins 0,02 % et de préférence 0,1 à 5 % en poids d'un hydroperoxyde ayant une demi-vie d'au moins une minute à 145 °C est chauffée à une température supérieure au point de fusion du polymère d'éthylène.

III. Une composition de polymère comprenant un mélange d'un copolymère greffé selon I et 0,5 à 125 parties, de préférence 5 à 100 parties, pour 100 parties en poids de copolymère greffé, d'une matière particulière inerte solide, de préférence du bioxyde de titane, du noir de carbone, ou de l'oxyde d'antimoine, ou d'un mélange d'oxyde d'antimoine et de fluoborate d'ammonium, de tétramine fluoborate de zinc, d'hexamine fluoborate de nickel ou de cire de paraffine chlorée.

IV. Un procédé pour la production d'une composition polymère selon III consistant à mélanger une matière particulière inerte solide avec le copolymère greffé qui a été de préférence chauffé à une température supérieure au point de ramollissement.

Société dite :

W. R. GRACE & CO.

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÈNE, André ARMENGAUD, G. HOUSSARD,

J.-F. BOISSEL & M. DE HAAS